

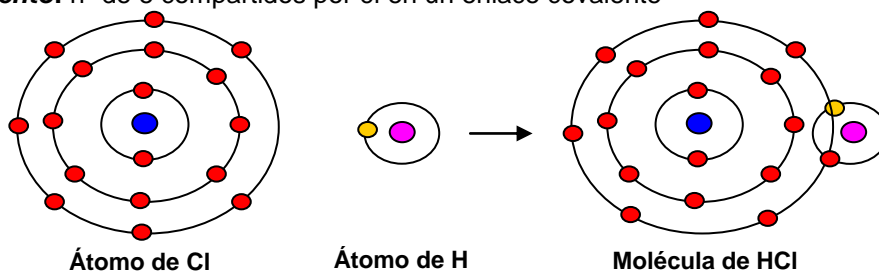


Enlace Covalente



- Se da entre elementos no metálicos entre sí o con el H. Los átomos que se enfrentan son ambos de electronegatividad alta (no metales), ninguno de los dos cederá electrones (**diferencia de electronegatividad $\leq 1,7$**). Una manera de adquirir la configuración de gas noble en su última capa es permanecer juntos con el fin de **compartir electrones**.
- Covalencia de un elemento:** nº de e compartidos por él en un enlace covalente

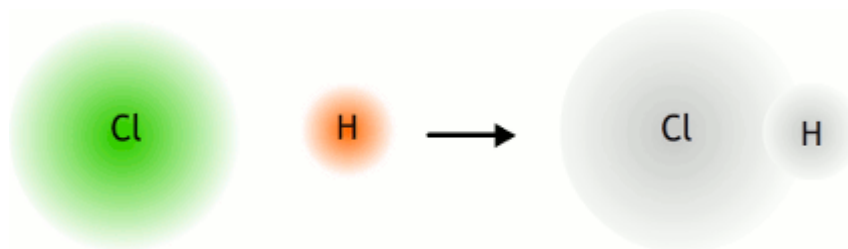
Esquema clásico del enlace covalente.
Los átomos permanecen juntos con el fin de compartir electrones.



Representación cuántica

Los átomos se acercan hasta que los orbitales **se solapan**.

Los electrones de ambos átomos se mueven ahora en una "zona común": comparten electrones.



Tipos de sustancias covalentes:

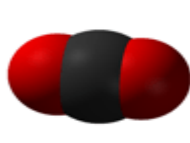
- Sustancias covalentes moleculares:** Los enlaces se establecen entre un número determinado y pequeño de átomos que forman la molécula representado en su fórmula.
- Sólidos covalentes reticulares:** Los átomos, en un número no preciso, se unen mediante enlaces covalentes formando redes. No existen moléculas, su fórmula representa sólo la proporción entre sus tomos. Ej. Diamante, grafito, sílice.

Sustancias covalentes moleculares

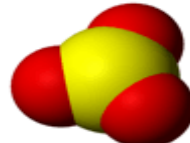
Las moléculas se representan de manera abreviada mediante las fórmulas químicas..



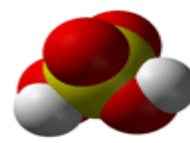
Molécula de H₂O



Molécula de CO₂



Molécula de SO₃



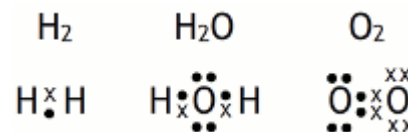
Molécula de H₂SO₄

Los compuestos con enlace covalente tienen las propiedades siguientes:

- ✓ **Las unidades estructurales básicas son las moléculas.**
- ✓ **Suelen ser gases o líquidos.** Si son sólidos presentarán puntos de fusión relativamente bajos ya que entre las moléculas existen unas fuerzas de atracción bastante débiles.
- ✓ **Tienen puntos de fusión y ebullición bajos.**
- ✓ **Suelen ser poco solubles en agua.**
- ✓ **Son malos conductores de la corriente eléctrica,** incluso disueltos o fundidos (no hay cargas libres)

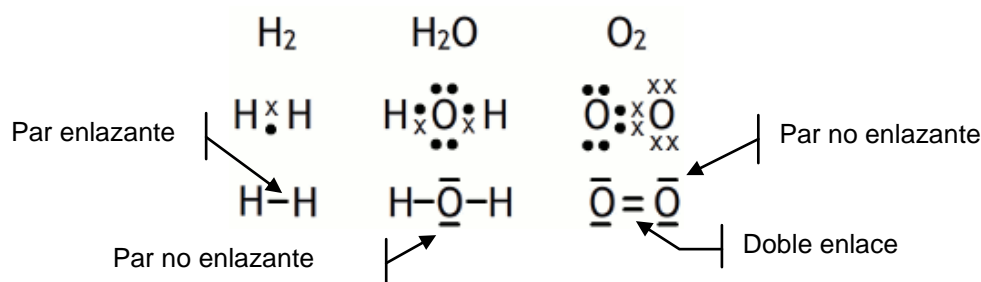
Diagrama de Lewis

Para representar las moléculas resultantes de la unión mediante enlace covalente se utilizan a menudo los **diagramas de Lewis** (derecha). En ellos se representan por puntos (o aspás) los electrones de la capa de valencia del átomo y los electrones compartidos se sitúan entre los átomos.



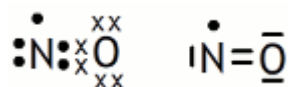
De esta manera es fácil visualizar los electrones compartidos y cómo ambos átomos quedan con **ocho electrones** (estructura de gas noble), lo que se conoce como **regla del octeto**

Para simplificar la escritura **los electrones de enlace se representan por una raya que une ambos átomos. Los pares no enlazantes se representan por rayas situadas en el símbolo del elemento:**



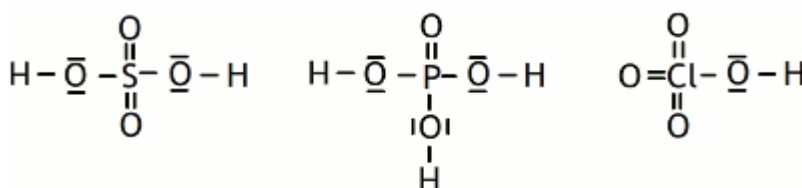
Si la suma del número de electrones de valencia de los átomos **es impar**, no es posible construir una estructura de capa cerrada (con ocho electrones para cada átomo). En este caso uno de los átomos quedará con menos electrones (estructura de capa abierta).

Ejemplo. El NO (monóxido de nitrógeno u óxido nítrico) tiene en total $5 + 6 = 11$ electrones. La mejor estructura que se puede proponer es una estructura de capa abierta para el nitrógeno:

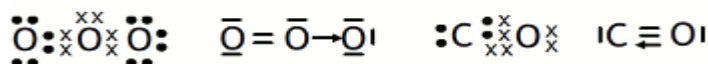


Los átomos de los elementos del tercer periodo en adelante no obedecen la regla del octeto en muchos de sus compuestos y se rodean de más de ocho electrones.

La razón es que estos elementos poseen orbitales **3d** vacíos, cuya energía no es demasiado alta y que pueden ser ocupados para compartir pares electrónicos:

**Enlace covalente coordinado o dativo**

Puede ocurrir que el par que se comparte no esté integrado por un electrón de cada uno de los átomos enlazados, sino que ambos electrones sean aportados por uno de los átomos. En este caso el enlace covalente formado recibe el nombre de **enlace covalente coordinado o dativo** y se representa por una flecha que apunta del átomo que aporta el par (dador) hacia el que lo recibe (aceptor). Aunque teóricamente el enlace dativo se distinga del enlace covalente ordinario, una vez formado, ambos son indistinguibles.



Podemos describir la molécula de ozono (O_3), de forma aproximada, con un enlace dativo entre dos de los oxígenos.

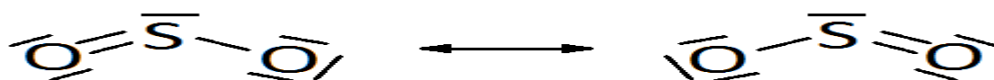
En el triple enlace carbono - oxígeno del monóxido de carbono, uno de los enlaces es dativo.

Reglas para escribir las estructuras de Lewis:

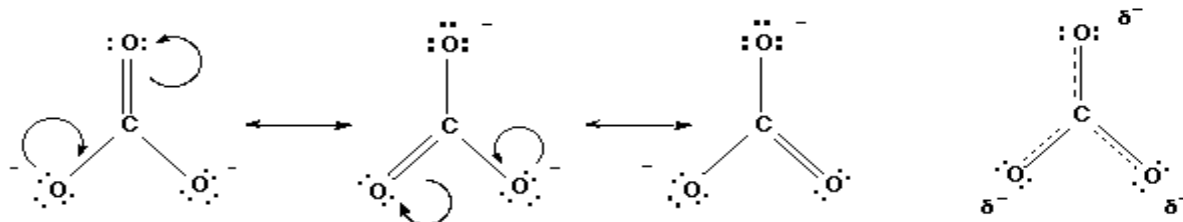
1. Coloca los átomos de la molécula de la manera más simétrica posible. Si hay más de uno, sitúa en el centro el átomo central.
2. Determina el total de los **electrones que hay en la capa de valencia** de cada átomo (A).
3. Calcula el total de electrones **que caben** en la capa de valencia de todos los átomos de la molécula (N).
4. El número total de electrones compartidos corresponde al valor $S = N - A$. De aquí se obtienen los pares compartidos que enlazan los átomos.
5. Los electrones totales no compartidos corresponden al valor $A - S$.
6. Distribuye los valores anteriores alrededor de los átomos teniendo en cuenta la regla del octeto y sus excepciones. Recuenta los electrones de valencia de cada átomo y comprueba si hay algún enlace covalente dativo.

Resonancia

Se da cuando la naturaleza de los enlaces de algunas moléculas no queda descrita adecuadamente con una sola estructura de Lewis, sino que son varias las que pueden describirse. Experimentalmente se comprueba que los parámetros de los enlaces (energía, longitud de enlace....) no corresponden a ninguno de ellos. Ej: SO_2 . El enlace S-O tiene valores intermedios entre $=$ y $-$ (doble y sencillo). La estructura real de la molécula es una mezcla de todas las formas estructurales propuestas (en este ej. 2) llamadas *formas resonantes*.



Por ejemplo, el ion carbonato CO_3^{2-} debería tener una estructura en la que el átomo central, el carbono en este caso, formara un doble enlace con uno de los átomos de oxígeno y sendos enlaces sencillos con los átomos de oxígeno que soportan la carga negativa tal y como se ve en dibujo de la izquierda. Sin embargo, esto conllevaría a que las distancias C-O y C=O deberían ser distintas, y tal y como se verá a continuación, los ángulos de enlace, también deberían ser distintos. Por difracción de rayos X se sabe que las distancias entre el átomo de carbono y cada átomo de oxígeno son iguales, así como los ángulos O-C-O. Para explicar tales datos, se supone que los e^- de enlace así como los pares electrónicos sin compartir, pueden desplazarse a lo largo de la molécula o ion, pudiendo formar más de una estructura de Lewis distinta. En el caso del ion CO_3^{2-} , se podrían formar tres estructuras de Lewis en las que el doble enlace se formara con cada uno de los átomos de oxígeno, siendo las tres válidas. Cada una de estas formas contribuye por igual a la estructura del ion CO_3^{2-} , siendo la verdadera estructura una mezcla de las tres.



http://www.cnnnet.clu.edu/quim/Q_3451/modulo1/modulo1c_files/resonancia.html#tope

Las moléculas son híbridos de resonancia. Se da en moléculas con $=$ y $-$ enlaces alternados.

La existencia de formas resonantes en una molécula conlleva un aporte negativo de energía que corresponde a la energía de resonancia que aumenta su estabilidad. Se da entre otros casos interesantes en el benceno C_6H_6

Parámetros moleculares

Son valores que caracterizan el enlace, permiten identificar la molécula covalente y se pueden calcular experimentalmente.

Energía de enlace

Se define la energía de enlace como la energía que se desprende cuando se forma el enlace entre dos átomos en estado gaseoso y fundamental.

Experimentalmente se mide por la energía de disociación o ruptura del enlace ($E > 0$). Cuanto mayor es más estable es el enlace. (*cuadro, pág. 103, tabla 3.17*)

Longitud de enlace

Se define la longitud de enlace como la distancia de equilibrio entre núcleos de átomos enlazados. (curva de estabilidad). También se denomina distancia de enlace ó internuclear.

Los valores experimentales que aparecen en las tablas son valores promedios ya que los átomos en las moléculas vibran y giran por lo que no tienen posiciones fijas.

En las moléculas homonucleares la longitud de enlace es igual a la suma de los radios atómicos. En las heteronucleares, la longitud de enlace es inferior a la suma de los radios atómicos debido al carácter iónico del enlace polar que incrementa la atracción y disminuye la distancia.

En los enlaces múltiples (dobles y triples) la distancia de enlace es menor y la energía mayor, por lo que corresponde a enlaces más fuertes que los sencillos. (*cuadro, pág. 103, tabla 3.17*)

Ángulo de enlace

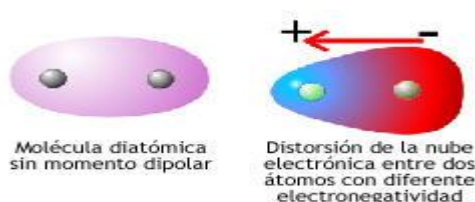
Se define el ángulo de enlace como el ángulo hipotético entre el núcleo del ángulo central y los núcleos de los átomos enlazados con él.

Los valores experimentales que aparecen en las tablas son también valores promedios por las razones anteriores.

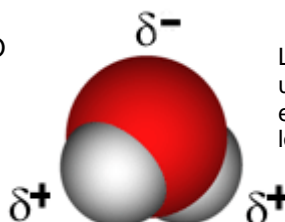
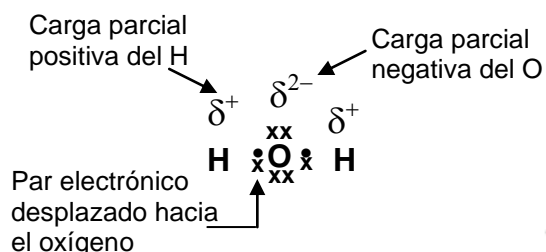
Polaridad de los enlaces covalentes

Consiste en el reparto desigual de los electrones del enlace entre los átomos que lo forman, apareciendo una carga parcial negativa sobre el átomo más electronegativo y una carga parcial positiva sobre el otro átomo. Se da cuando se enlazan átomos de diferente electronegatividad ($> 0,4$). (tabla 3.10 pág. 105)

El átomo más electronegativo atrae hacia sí la nube de electrónica compartida, creando así un desequilibrio electrostático.



Teóricamente en un enlace covalente los pares de electrones deberían compartirse por igual (digamos a un 50%). Sin embargo esto solo es cierto cuando los elementos que se enlazan son exactamente iguales o de electronegatividad muy parecida. En caso contrario, el elemento más electronegativo “tira” más del par de enlace “quedándose con más electrones”. De esta manera éste átomo “capta electrones” adquiriendo cierta carga negativa (aunque no llega a ser de una unidad lo que se correspondería con un enlace iónico), y el menos electronegativo queda con cierta carga positiva. En los extremos del enlace aparecen cargas eléctricas de signo opuesto. Es lo que se llama un **dipolo**. **Se dice que el enlace está polarizado**.

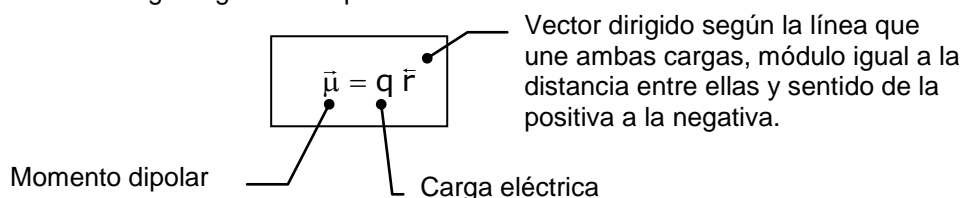


La molécula de agua, a pesar de ser un compuesto covalente, tiene cargas eléctricas debido a la polarización de los enlaces.

El enlace covalente “puro” existe, por tanto, solo cuando los elementos enlazados son idénticos (moléculas homonucleares). Ejemplos: O_2 , H_2 , N_2 ... En el resto de los casos (moléculas heteronucleares) el enlace covalente siempre estará más o menos polarizado. **Tendrá cierto porcentaje de iónico**. Realmente podríamos considerar el enlace iónico como un caso extremo de enlace covalente en el cual el enlace se ha polarizado al extremo hasta llegar a la separación total de cargas.

Para medir la polaridad de un enlace se calcula su momento dipolar (vector con origen en la carga positiva) mediante el producto de la distancia de enlace y la carga del dipolo.

- Módulo: producto de la carga por la distancia que las separa.
- Dirección: la de la línea que une ambas cargas.
- Sentido: de la carga negativa a la positiva

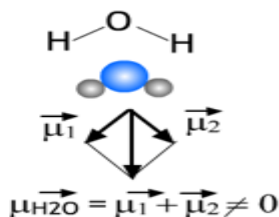
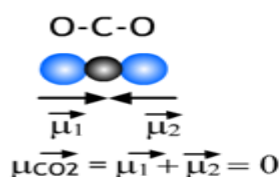


Polaridad de la molécula

Viene determinada por su momento dipolar, que corresponde a la resultante (vectorial) de los momentos dipolares (vectores) de todos sus enlaces.

El resultado dependerá de la orientación en el espacio de los enlaces y esto a su vez depende de la geometría de la molécula. Esta geometría se puede determinar entre otras formas mediante la **TRPECV**.

De esta manera, dependiendo de la geometría de la molécula, una molécula puede tener un momento dipolar nulo a pesar de tener enlaces polares



Izquierda: molécula de CO_2 . Aunque los dos enlaces CO son polares, la molécula, en conjunto, es apolar, ya que el momento dipolar resultante es nulo.

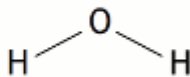
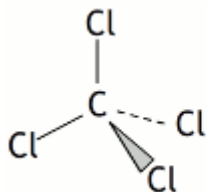
Derecha: molécula de H_2O . Los momentos dipolares de los dos enlaces H-O se suman para dar un momento dipolar total no nulo. La molécula es polar.

La polaridad de las moléculas condiciona sus propiedades, sobre todo la solubilidad.

Las moléculas polares serán solubles en disolventes polares (como el agua) e insolubles en disolventes no polares (como algunos compuestos orgánicos), mientras que las moléculas con momento dipolar nulo no serán solubles en disolventes polares y sí en disolventes no polares.

NOTA. Cuando se habla de insolubilidad se quiere expresar que la cantidad de sustancia disuelta es muy pequeña. Estrictamente hasta las sustancias que podemos considerar insolubles se disuelven en una pequeñísima cantidad.

Ejemplo: Deduzca el carácter polar, o no polar, de las siguientes moléculas:



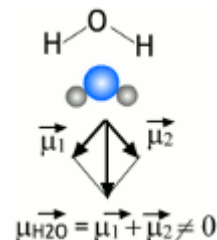
Ángulo de enlace Cl-C-Cl = $109,5^\circ$

Ángulo de enlace H-O-H = $104,5^\circ$

Solución:

El CCl_4 posee enlaces polares, ya que el Cl es más electronegativo que el C. No obstante, y debido a su geometría, **el momento dipolar total de la molécula es nulo** (el CCl_4 es insoluble en agua).

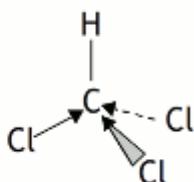
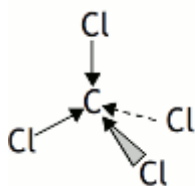
La molécula de agua, también tiene enlaces polares, ya que el oxígeno es más electronegativo que el hidrógeno, pero como tiene una estructura angular el momento dipolar de la molécula no es nulo (ver figura). De ahí que el agua sea un disolvente polar.



Ejemplo: Las moléculas de CCl_4 y de CHCl_3 presentan geometría molecular tetraédrica. Sin embargo, el CHCl_3 es diez veces más soluble en agua que el CCl_4 . Explique la diferencia de solubilidad en agua de las dos sustancias

Solución:

El CCl_4 tiene enlaces polares debido a la diferencia de electronegatividad C-Cl, pero al tener geometría tetraédrica el momento dipolar total será nulo. **Será insoluble en agua** (ver nota más arriba).



Sin embargo el CHCl_3 tendrá un momento dipolar no nulo, ya que el enlace C-H no es polar, ya que la electronegatividad de ambos elementos es similar.

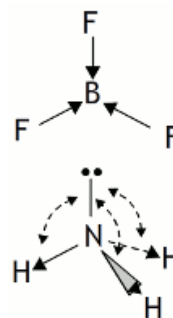
Efectivamente al sumar (vectorialmente) los tres momentos dipolares de los enlaces C-Cl se obtiene un momento dipolar resultante no nulo.

Este compuesto, por tanto será soluble en agua.

Ejemplo: Las moléculas de NH_3 y BF_3 presentan las geometrías de pirámide trigonal y triangular plana, respectivamente. Indique, de forma razonada, cual de los dos será más soluble en agua.

Solución:

La configuración triangular plana del BF_3 condiciona que el momento dipolar total de la molécula sea nulo. **Será muy poco soluble en agua.**



El amoníaco, sin embargo, presenta geometría de pirámide trigonal debido a la distorsión experimentada en la configuración tetraédrica por la repulsión más intensa del par no enlazante. Esto lleva a que el momento dipolar de la molécula no sea nulo. **Será soluble en agua.**

Teoría de la repulsión de los pares electrónico de valencia. TRPECV

“Los pares electrónicos de la capa de valencia del átomo central de un compuesto se sitúa en el espacio de forma que haya una separación máxima entre ellos para que la repulsión sea mínima”.

Esta teoría permite determinar la geometría molecular, imprescindible para determinar la polaridad de la molécula (resultado del momento dipolar de sus enlaces).

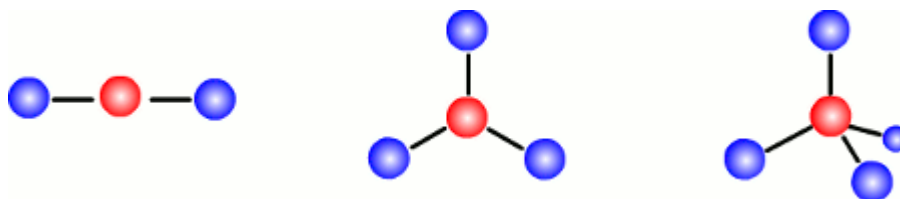
En ella se consideran los pares electrónicos enlazados y los no enlazados que rodean al átomo central.

Si se consideran las repulsiones entre los pares electrónicos de la capa de valencia (**RPECV**) se puede establecer la geometría de las moléculas con cierta facilidad.

El concepto básico en el que se apoya el método es que los pares electrónicos enlazantes y no enlazantes situados sobre el átomo central tenderán a colocarse en la posición que haga mínimas las repulsiones entre ellos (ver figura más abajo).

Los enlaces múltiples se tratan, a efectos repulsivos, como si fueran un enlace sencillo.

La existencia de pares no enlazantes sobre los átomos altera la geometría molecular, ya que su efecto repulsivo es mayor que el de los enlazantes



Estructuras que hacen mínimas las repulsiones entre pares de enlace

Izquierda: Dos pares. **Estructura lineal**. (180°)

Centro: Tres pares. **Estructura triangular plana** (120°)

Derecha: Cuatro pares. **Estructura tetraédrica** ($109,5^\circ$)

Otros: Cinco pares: Bipirámide trigonal ($120^\circ/90^\circ$)

Seis pares: Octaédrica (90°)

Por tanto para establecer la geometría de una molécula seguir los siguientes pasos:

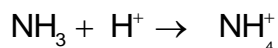
1. **Obtener la estructura de Lewis para la molécula correspondiente.**
2. **Considerar el número de átomos + pares no enlazantes situados sobre el átomo central (si existen enlaces múltiples, cuentan como un único par).**
3. **Considerar, inicialmente, la estructura que minimiza las repulsiones entre pares.**
4. **Considerar las posibles deformaciones (variaciones de los ángulos de enlace) que pueda originar en la estructura inicial las repulsiones debidas a pares no enlazantes, más fuertes que las de los pares enlazantes. La intensidad de repulsión entre pares decrece según:**
 - **No enlazante - no enlazante (mayor repulsión)**
 - **No enlazante - enlazante**
 - **Enlazante - enlazante (menor repulsión)**

Ejemplo 1

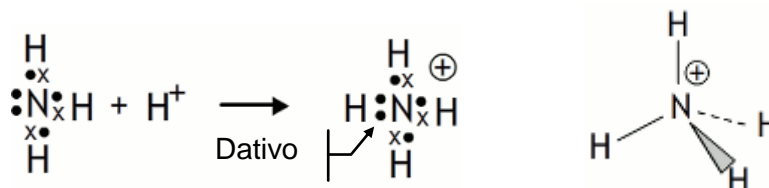
Para el catión NH_4^+ , deduzca la estructura de Lewis, nombre y dibuje la estructura molecular e indique los ángulos de enlace aproximados

Solución:

Podemos simbolizar la formación del catión de la forma siguiente:



Por tanto la estructura de Lewis se puede deducir añadiendo un protón al amoníaco:



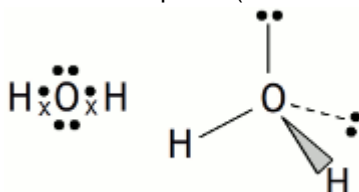
El nitrógeno tiene, por tanto, cuatro pares enlazantes. Se ha de esperar una **estructura tetraédrica con unos ángulos de enlace de 109° aproximadamente ($109,5^\circ$)**.

Ejemplo 2

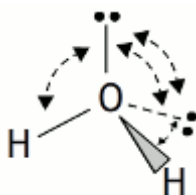
Para la molécula de H_2O a) dibuje la estructura de Lewis, b) deduzca y dibuje su geometría electrónica y molecular e indique los ángulos de enlace aproximados

Solución:

Según el diagrama de Lewis para el agua deberíamos esperar una geometría tetraédrica ya que sobre el oxígeno hay un total de cuatro pares (dos enlazantes y dos no enlazantes)



Si ahora consideramos la intensidad de la repulsión entre pares concluiremos que la repulsión entre dos pares no enlazantes es mucho mayor que entre un par no enlazante-par enlazante y entre estos mayor que entre dos pares enlazantes. Como consecuencia de ello la estructura tetraédrica se deformará haciendo que el ángulo entre los hidrógenos enlazados sea menor que el correspondiente a la geometría tetraédrica. Luego la geometría que se debe esperar para la molécula de agua es una estructura angular (los pares electrónicos son invisibles) con un ángulo inferior a $109,5^\circ$

**NOTA**

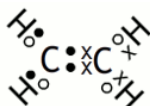
El ángulo, medido experimentalmente, para la molécula de agua es de $104,5^\circ$

Ejemplo 3

Para la molécula C_2H_4 deduzca la estructura de Lewis, nombre y dibuje su geometría molecular e indique los ángulos de enlace aproximados

Solución:

Diagrama de Lewis:



Sobre cada carbono hay tres pares enlazantes (el enlace doble cuenta como un solo par) que se repelerán con la misma intensidad. Presentarán, por tanto una estructura triangular plana con ángulos de 120°

